

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-100299

(P2003-100299A)

(43) 公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
10/40		10/40	B 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-289295(P2001-289295)

(22) 出願日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 小須田 敦子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 宮木 陽輔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 B F 系塩を用いる際に生ずる高温保存時における回復容量低下を抑制する。

【解決手段】 正極側に乳化重合法により合成された P V D F ホモポリマーおよび微量のニオブと、負極側にスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースを有し、さらに電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩とラクトンとを含有するリ構成のチウム二次電池とした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極側に乳化重合法により合成された P V D F ホモポリマーおよび微量のニオブと、負極側にスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースとを有し、さらに電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩とラクトンとを含有するリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記電解質の溶媒にさらに環状カーボネート含有し、環状カーボネート：ラクトンの体積比が、6：4～1：9である請求項 1 のリチウムイオン二次電池、

【請求項 3】 前記正極はニオブ (Nb) を 0.1～0.4 質量%含有する請求項 1 または 2 のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】 前記 P V D F の分子量が 80,000 以上である請求項 1～3 のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記電解質は、ゲル化させた固体電解質であり、この固体電解質に前記 P V D F ホモポリマー、ラクトン、フッ化硼素酸リチウム系の塩を含有する請求項 1～4 のいずれかのリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】 前記電解質は、添加剤としてビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートのいずれかを 1～2 質量%含有する請求項 1～5 のいずれかのリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池等電池材料用の電極組成に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の携帯機器の目覚ましい発展により、携帯機器電源として使用される電池とりわけリチウムイオン電池の需要が急速に高まってきている。さらに携帯機器の機能の増加に伴い高エネルギー化と、それに伴う電池特性の改善が技術開発の目標となっている。

【0003】こうした中で重要な技術課題として下記の項目が挙げられる。

- (1) 安全性 (過充電) の向上
- (2) 高温保存特性の改善
- (3) サイクル特性の改善

【0004】この中で高温保存特性については、電池系に用いられる塩、リチウムイオン二次電池ならば、既に開示されている L i P F₆、L i B F₄ や、その他のイミド系の塩の L i C l O₄ 等の熱的な安定性が一因と考えられている。近年、さらに特表 2000-608340 号公報に記載されているような新規なリチウム塩化合物も提案され、実用に供されている。

【0005】また、その他の要因として、電解液に利用される溶媒の電気化学的な安定性、溶媒中の水分も関係していると考えられ、添加物や、種々の溶媒の適用等が

考えられている。このように高温保存対策として様々な手法が試みられているが、他の電池特性を維持しながら高温保存特性を改善することは、特性全体の均衡を取る観点からは難しい点がある。

【0006】一例として、L i B F₄ を電解質塩として使用した場合について説明する。この L i B F₄ (以下 B F と略す) 塩は、L i P F₆ (以下 P F と略す) に比べ伝導度は低い熱的安定性があり、従って、高温保存特性、例えば、保存後の交流測定による電池内部インピーダンスの変化は P F 系を使用した時に比べ小さくなる。

【0007】しかし、L i B F₄ は伝導度が低いため、通常の 1 C 電池容量は、P F 系電池に比べ減少してしまう。このため、B F を電解質塩として用いる場合、こうした観点を考慮して電解液溶媒組成の制御が必要であり、それに付随した技術も開示されてきているが、容量が P F 系に比べ低下するという点は解決されたとはいえない。

【0008】さらに、電池を保存した後の電池容量の回復も、実用上問題となる課題である。特に、上述した B F 系の場合、E C 系に比べ回復容量が低下しており、実用上改善すべき課題となっていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、B F 系塩を用いた電池系において、高温保存後の電池容量回復の低下を防止することの可能なリチウム二次電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

(1) 正極側に乳化重合法により合成された P V D F ホモポリマーおよび微量のニオブと、負極側にスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースとを有し、さらに電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩とラクトンとを含有するリチウム二次電池。

(2) 前記電解質の溶媒にさらに環状カーボネートを含有し、環状カーボネート：ラクトンの体積比が、6：4～1：9である上記 (1) のリチウムイオン二次電池、

(3) 前記正極はニオブ (Nb) を 0.1～0.4 質量%含有する上記 (1) または (2) のリチウムイオン二次電池。

(4) 前記 P V D F の分子量が 80,000 以上である上記 (1)～(3) のいずれかのリチウム二次電池。

(5) 前記電解質は、ゲル化させた固体電解質であり、この固体電解質に前記 P V D F ホモポリマー、ラクトン、フッ化硼素酸リチウム系の塩を含有する上記

(1)～(4) のいずれかのリチウムイオン二次電池。

(6) 前記電解質は、添加剤としてビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートのいずれかを 1～2

質量%含有する上記(1)～(5)のいずれかのリチウムイオン二次電池。

【0011】

【作用】本発明者らは、上記課題に対して電極構成を最適化し電極内部におけるリチウムイオンの拡散を速やかに行わせることを目標に種々の検討、特に、結着剤の種類について詳細に検討を行った。その結果、結着剤の組み合わせがBF系の電池特性に影響していることを見出した。

【0012】すなわち、正極側の結着剤としてPVDF系、負極側の結着剤としてSBR系ゴム材料、およびCMCを用いることにより高温保存後の回復容量が従来に比べ大幅に改善される。この作用については、通常保存後負極側のインピーダンスが著しく増加することがBF塩を用いた時に見られているが、本検討結果ではインピーダンスの増加も小さいことが明らかになり、これが回復容量の改善に結びついているものと考えられる。

【0013】また、本発明のリチウム電池は、従来の電解液とセパレータを用いた電池のみならず、近年注目されているゲル系固体電解質を用いたものにも適用可能である。この電池は過去研究されてきた高分子媒体内をリチウムイオンが伝導する有機固体電解質とも異なるものであり、大電流放電が可能である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、正極側に乳重合法により合成されたPVDFホモポリマーおよび微量のニオブ(Nb)と、負極側にスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースとを有し、さらに電解液中にフッ化硼素酸リチウム(BF)系の塩とラクトンとを含有するものである。

【0015】すなわち、電極の結着剤として、正極側はPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を用い、負極側はスチレンブタジエンゴム(SBR)等のゴム系ラテックス材料、さらに添加成分としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を使用する。さらに、ゲル化固体電解質成分としてγブチロラクトン等のラクトンを構成成分として用いる。また、電解質溶媒として、好ましくは環状カーボネート、特にエチレンカーボネート(EC)を用いる。

【0016】その結果、電解質塩としてBF系塩を用いた場合でも、結着剤として乳重合法により合成されたPVDFと、SBRおよびCMCとを用い、電解液にラクトンを含ませることにより、BF系の塩を使用しているにも関わらず、高温保存後の回復容量低下を従来に比べ大幅に低減することができる。

【0017】本発明によれば、このポリフッ化ビニリデンホモポリマー(以下PVDF)を正極側結着剤として用い、スチレンブタジエンゴム(SBR)を負極側結着剤として、および添加成分としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用い、電解液にγブチロラクトンを含

在させた時にのみフッ化硼素酸リチウム系(以下BF系)における容量の低下現象を抑制させることができる。

【0018】他の合成方法によるPVDFを用いた場合、およびSBRとCMCとの組み合わせでない場合は、このような効果は全く見られない。したがって、電極を高エネルギー密度化させる時に、極めて有効な手段である。

【0019】そのメカニズムについては、現時点では定かではないが、PVDFに内在する活性点があり、電極内部でBF系との塩の相互作用により抵抗が低減することや、樹脂の結晶性の違いに起因する膨潤性が向上し、リチウムの拡散が容易になり、その結果電池容量の低下も従来に比べ半減するものと推定される。また、SBRとCMCを併用することにより、負極表面にCMC由来のエステル基などが存在し、それらが充電時に負極被膜が形成される際に作用して、通常であれば被膜形成時に消費されやすいラクトンの分解を防ぐと共に、より緻密な被膜の形成がなされていると推定される。

【0020】乳重合法を用いる点については、特開平8-250127号公報などに開示されている。乳重合法は、例えば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物または臭素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、パーハロオレフィン、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳重合を行う方法が挙げられる。

【0021】乳重合法により得られたホモポリマーを用いる一つの利点は、極めて高純度のポリマー、つまり不純物が痕跡量である、つまり不純物がppb(百万分率)範囲の量であるポリマーが得られる。

【0022】この乳重合法により得られたホモポリマーの結晶化度は30%以上、特に35～55%程度である。また、その分子量としては80,000以上が好ましく、特に100,000～140,000が好ましい。

【0023】電極は、好ましくは電極活物質と結着剤、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0024】負極には、活物質として炭素材料を用いる。負極には必要に応じて導電助剤を加え、結着剤としてスチレンブタジエンゴム(SBR)を用い、さらに添加剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いる。

【0025】バインダーとして用いるスチレンブタジエンゴム(SBR)は、負極集電体への接着性が良好であり、高温下でも安定した接着力を維持する。添加剤として含有するカルボキシメチルセルロース(CMC)は、炭素材料に増粘処理を行うために使用される。この処理が行われた後にSBRと混合することで良好な塗布液を得ることができる。

【0026】正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物等を正極活物質を用いることが好ましい。さらに、好ましくは正極には

前記活物質に加え、微量のニオブ(Nb)を含有する。また、バインダーとしては、上記乳化重合法により合成されたPVDHホモポリマーを用いる。

【0027】このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。

【0028】電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは炭素繊維を除いて粉末として用いられる。これらのなかでも炭素繊維が好ましい。また、黒鉛も好ましく、その平均粒子径は $1\sim 30\mu\text{m}$ 、特に $5\sim 25\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき(個体差)が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまふ。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛と集電体との接触や黒鉛同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0029】リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_4 などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は $1\sim 40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0030】正極には、前記活物質に加えて微量のニオブ(Nb)元素を含有する。正極におけるニオブ(Nb)の含有量は、好ましくは $0.1\sim 0.4$ 質量%、特に $0.12\sim 0.35$ 質量%である。ニオブの含有量が多すぎると容量の低下を引きおこし、少なすぎると高温保存後の容量回復や、その後のサイクル特性が悪化してくる。

【0031】電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0032】電極組成は負極では、重量比で活物質:導電助剤:SBR:CMC= $85\sim 95:2\sim 8:2\sim 5:1\sim 2$ の範囲が好ましく、正極では、重量比で活物質:導電助剤:PVDHホモポリマー= $85\sim 92:5\sim 9:3\sim 6$ の範囲が好ましい。

【0033】電極の製造は、まず、活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0034】そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラ

ビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0035】集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箔、金属メッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【0036】そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、 $50\sim 300\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0037】<リチウム二次電池>リチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及びセパレータから構成され、積層型電池や円筒型電池等に適用される。

【0038】このような正極、セパレータ、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【0039】セパレータに含浸させる電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩を挙げることができるが、本発明では LiBF_4 等のフッ化硼素酸系リチウムを用いる。

【0040】電解液の溶媒としては、 γ -ブチロラクトン等のラクトンが必ず存在するものであればよい。ラクトンと他の溶媒との混合溶媒とする場合、セパレータ、電解質塩との相溶性が良好なものであれば他の溶媒は特に制限はされないが、リチウム電池等では高い動作電圧でも分解の起こらない極性有機溶媒が好ましい。例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン(略称THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、スルホラン等を挙げることができる。

【0041】本発明では電解液の溶媒中に少なくとも γ -ブチロラクトン等のラクトンを含有する。また、この γ -ブチロラクトン等のラクトンとの組み合わせにおいて、上記溶媒中ではEC等の環状カーボネートが好ましい。また、環状カーボネートとラクトンとの体積比が、エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンに換算して、好ましくは $6/4\sim 1/9$ 、より好ましくは $3/7\sim 1/9$ 、特に $1/3\sim 3/17$ であることが好ましい。

【0042】溶媒と電解質塩とで電解液を構成すると考えた場合の電解質塩の濃度は、好ましくは $0.3\sim 5\text{mol/L}$

l/lである。通常、0.8～2.0mol/l辺りで最も高いイオン伝導性を示す。

【0043】セパレータを形成する固体電解質ないしセパレータシートは、上記ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、特に乳化重合法により製造されたものを用いることが好ましい。

【0044】本発明で使用する固体電解質用微多孔膜は、以下に示す湿式相分離法により形成することが好ましい。

【0045】湿式相分離法とは、溶液流延法による成膜において、相分離を溶液中で行う方法である。すなわち、微多孔膜となるポリマーをこのポリマーが溶解する溶媒に溶解させ、得られた成膜原液を金属あるいはプラスチックフィルム等の支持体上に均一に塗布して膜を形成する。その後、膜状にキャストした成膜原液を凝固浴と呼ばれる溶液中に導入し、相分離を生じさせることで微多孔膜を得る方法である。成膜原液の塗布は、凝固浴で行ってもよい。

【0046】上記微多孔膜と電極との接着性を向上させるための接着剤を使用してもよい。具体的には、ユニストール（三井化学社製）、SBR（日本ゼオン社製）、アクアテックス（中央理化社製）、アドコート（モートン社製）等のポリオレフィン系接着剤等を挙げることができ、なかでもアクアテックス等が好ましい。

【0047】接着剤は、水、あるいはトルエン等の有機溶剤に溶解、あるいは分散させて、散布、塗布等により微多孔膜に付着・配置される。

【0048】微多孔膜の空孔率は50%以上、好ましくは50～90%、より好ましくは70～80%である。また、孔径は0.02 μ m以上、2 μ m以下、好ましくは0.02 μ m以上、1 μ m以下、より好ましくは0.04 μ m以上、0.8 μ m以下、特に好ましくは0.1 μ m以上、0.8 μ m以下、さらに好ましくは0.1 μ m以上、0.6 μ m以下である。微多孔膜の膜厚は、好ましくは20～80 μ m、より好ましくは25～45 μ mである。

【0049】微多孔膜は、融点好ましくは150℃以上、特に160～170℃、融解熱好ましくは30J/g以上、特に40～60J/gの材料により形成されていることが好ましい。

【0050】セパレータには他のゲル型高分子を用いてもよい。例えば、（1）ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド、（2）エチレンオキシドとアクリレートの共重合体、（3）エチレンオキシドとグリシルエーテルの共重合体、（4）エチレンオキシドとグリシルエーテルとアリルグリシルエーテルとの共重合体、（5）ポリアクリレート

（6）ポリアクリロニトリル

（7）ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキ

サフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンー塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム等のフッ素系高分子等が挙げられる。

【0051】ゲル高分子は電解液と混ぜてもよく、またセパレータに塗布をしてもよい。さらに、開始剤を入れることにより、紫外線、EB、熱等でゲル高分子を架橋させてもよい。

【0052】固体状電解質の膜厚は、5～100 μ m、さらには5～60 μ m、特に10～40 μ mであることが好ましい。本発明の固体状電解質は強度が強いので、膜厚を薄くすることができる。本発明の固体状電解質は、実用上60 μ m以下にはできなかった従来のゲル電解質と比べて薄膜化が可能であり、さらには、溶液系のリチウムイオン電池において使用されているセパレータ（通常25 μ m）よりも薄くできる。そのため、固体状電解質を用いる利点の一つである薄型大面積化、すなわちシート形状態化が可能である。

【0053】そのほかのセパレータ構成材料として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある）、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などがある。シートの形態はJIS-P8117に規定する方法で測定した通気度が5～2000秒/100cc程度、厚さが5～100 μ m程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

【0054】電解質には、添加剤としてビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートを好ましくは1～2質量%程度含有する。このような添加剤を含有することにより、初期のサイクル特性が向上し、長期サイクル特性もこれにより格段に改善される。また、インピーダンスを低下させ、電気特性も良好になる。

【0055】外装袋は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装袋は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着して第1のシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0056】ラミネートフィルムとしては、ラミネートフィルムを構成する金属箔と導出端子間の絶縁を確保するため、内装側から熱接着性樹脂層/ポリエステル樹脂層/金属箔/ポリエステル樹脂層の積層構造を有するラミネートフィルムを用いることが好ましい。このような

ラミネートフィルムを用いることにより、熱接着時に高融点のポリエステル樹脂層が溶けずに残るため、導出端子と外装袋の金属箔との離間距離を確保し、絶縁を確保することができる。そのため、ラミネートフィルムのポリエステル樹脂層の厚さは、5～100 μm 程度とすることが好ましい。

【0057】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて説明する。

【0058】＜実施例1＞電解質膜として、下記の材料を用いて微多孔膜を作製し、これを用いて固体状電解質とした。

【0059】ジメチルアセトアミド40重量部、ジオキサン40重量部からなる混合溶液に、ポリフッ化ビニリデン〔エルフアトケム社（アトフイーナ社）製、Kynar 741〕20重量部を溶解し、ドクターブレード法を用いて200 μm の膜厚にガラス板上に流延した。

【0060】流延後、直ちにジオキサン80重量部、水20重量部からなる凝固浴に10分間浸漬し、凝固させた後、流水中で30分間洗浄した後、60℃で1時間乾燥し、厚さ50 μm のポリフッ化ビニリデンホモポリマーよりなる微多孔膜を得た。

【0061】得られた微多孔膜の空孔率は70%、孔径：0.2 μm であった。

【0062】上記微多孔膜表面に接着性を付与するため、ポリオレフィン系材料をスプレー等により堆積させてもよい。

【0063】そして、この固体状電解質シートに、電解液（ELと略す）2M LiBF₄/EC+ γ ブチロラクトン（EC/ γ ブチロラクトン=2/8（体積比））にビニレンカーボネート1質量%を添加したものの含浸させ、固体状電解質を得た。

【0064】さらに、得られた固体状電解質を用いて電池を作製した。

【0065】正極活物質としてLiCoO₂を、導電助剤としてアセチレンブラックを、バインダーとして上記乳重合合法により合成したポリフッ化ビニリデンホモポリマーを用いた。

【0066】重量比でLiCoO₂：アセチレンブラック：PVDF=87：8：5となるように秤量し、さらにn-メチルピロリドン（NMP）をNMP：PVDF=9：1（重量比）となるように加え、これらを室温下で混合して正極用スラリーとした。

【0067】また、負極活物質としてメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）を、導電助剤としてアセチレンブラックを、バインダーとしてSBRを、分散剤としてCMCを用いた。

【0068】重量比でMCMB：アセチレンブラック：SBR：CMC=90：5.5：3：1.5となるよう

に秤量し、さらに純水を純水：CMC=98：2（重量比）となるように加え、これにMCMBとアセチレンブラックを加えてペーストとした。次いで、純水を純水：SBR=1：1（重量比）となるように調整した分散液を、上記ペーストに加えて調合して負極用スラリーとした。

【0069】そして、得られた正極用スラリー、負極用スラリーをそれぞれドクターブレード法によりアルミニウム箔、および銅箔上に塗布し、100℃～130℃でNMPまたは純水を蒸発乾燥させてシート化した。シート化された正極および負極は、それぞれロールプレスによって所定の厚みにまで加工した。

【0070】このようにして得られた固体状電解質、正極および負極を所定のサイズに切断して、各シートを積層し、130～160℃で熱ラミネートした。その後、正極には集電体として予め導電性接着剤を塗布したアルミニウムグリッドを、負極には集電体として予め導電性接着剤を塗布した銅グリッドを熱ラミネートした。そして、これに電解液として2M LiBF₄/EC+ γ ブチロラクトン（EC/ γ ブチロラクトン=2/8（体積比））にビニレンカーボネート1質量%を添加したものを含浸させた後、アルミラミネートパックに封入し、リチウム二次電池を作製した。

【0071】作製したサンプルの充電後の容量を測定した。電池容量についてはPF系の電池を作製した時の容量を基準とした。

【0072】＜実施例2＞実施例1において、電解液組成を下記に変更した以外は同様にして電池を作製し、測定した。

電解液組成

EC/ γ ブチロラクトン=3/7（体積比）

【0073】＜比較例1＞下記の電解液組成を用いた以外は、実施例1と同様にしてPF系の電池を作製した。

電解液組成

EC/DEC=3/7（体積比）

塩：1M LiPF₆

【0074】＜比較例2＞正負極ともに結着剤として、懸濁重合合法により得られたPVDF-KF1000、ホモポリマーを用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、容量を測定した。

【0075】＜比較例3＞電解液を下記の電解液組成とした以外は比較例1と同様にして電池を作製した。

電解液組成

EC/DEC=4/6（体積比）

【0076】以上の電池について、初期容量、60℃保存後の回復容量の結果を表1にまとめた。

【0077】

【表1】

サンプル	初期容量 (mAh)	回復容量 at 1week (%)	初期サイクル 10cycle	保存後サイクル 100cycle
実施例 1	685	100	99.4	95.5
実施例 2	693	99.3	99.8	95.1
比較例 1	672	93.3	96.3	98.0
比較例 2	680	95.1	99.1	44.8
比較例 3	668	96.2	95.8	98.2

【0078】表 1 から明らかなように、実施例 1、2 の場合、比較例 1、2 と比べ初期の容量が同等以上であること、および回復容量が 100% 近いレベルまで改善されていることがわかる。

【0079】これは、ゲル化固体電解質構成要素として γ ブチロラクトン、P V D F ポリマーを用い、なおかつ電極結着剤として、実施例 1 に示した正極側に P V D F ポリマー、負極側に S B R および C M C を用いた点にある。これは、ゲル化固体電解質構成要素と結着剤が共存して始めて発現する効果である。

【0080】また、本実施例では、ゲル系固体電解質を用いたが、上記 P V D F、S B R と γ ブチロラクトンが共存すれば、従来の溶液系電池においても同様な効果が得られる。また、実施例 1 においてビニレンカーボネートに代えてビニルエチレンカーボネートを用いたところほぼ同様の効果が得られることが確認された。

【0081】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、B F 系塩を用いる際に生ずる高温保存時における回復容量低下を抑制することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 丸山 哲
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM04
AM07 AM16 EJ12 HJ01 HJ07
HJ11
5H050 AA08 AA10 BA17 CA07 CA08
CA09 CB07 DA11 DA13 DA18
EA22 EA23 HA01 HA07 HA11